

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012650

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl.

C08G 59/42
H05K 1/03

(21)Application number : 2000-
198517

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM
INC

(22)Date of filing : 30.06.2000

(72)Inventor : USAMI SUKEAKI
DEMURA SATOSHI
TAKAHASHI KATSUJI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR LOW-DIELECTRIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition for low-dielectric materials having excellent adhesion, solder resistance and curability and assuming a low permittivity and/or a low dielectric dissipation factor and a cured product obtained therefrom.

SOLUTION: This epoxy resin composition for the low-dielectric materials consists essentially of (A) an epoxy resin having ≥ 2 epoxy groups in one molecule, (B) an aromatic compound obtained from a compound having a polyvalent carboxylic acid and an aromatic compound having a phenolic hydroxyl group and having ≥ 2 active ester groups in one molecule and (C) a reaction accelerator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-12650

(P2002-12650A)

(43) 公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 8 G 59/42		C 0 8 G 59/42	4 J 0 3 6
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-198517(P2000-198517)

(22) 出願日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 宇佐見 祐章

千葉県佐倉市石川284-1-2-306

(72) 発明者 出村 智

千葉県佐倉市染井野5-47-1

(72) 発明者 高橋 勝治

千葉県佐倉市染井野5-21-2

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、優れた接着性、耐はんだ性、硬化性を有し、且つ低誘電率及び／又は低誘電正接を呈する低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物及びそれから得られる硬化物を提供することにある。

【解決手段】 1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂(A)、多価カルボン酸を有する化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ芳香族化合物(B)、反応促進剤(C)を必須成分とする低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂(A)、多価カルボン酸を有する化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ芳香族化合物(B)、反応促進剤(C)を必須成分とする低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 低誘電性が、3.5以下の誘電率であることを特徴とする、請求項1に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 低誘電性が、0.01以下の誘電正接であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂(A)に対する活性エステル基含有芳香族化合物(B)の割合が、該エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量に対して該芳香族化合物(B)のエステル当量で0.3~1.5当量であり、反応促進剤(C)が、エポキシ樹脂(A)と活性エステル基含有芳香族化合物(B)との合計100重量部に対して、0.005~10.0重量部であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物。

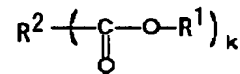
【請求項5】 多価カルボン酸を有する化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とから得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ芳香族化合物(B)が、多価カルボン酸を有する芳香族化合物と、フ

エノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ全芳香族化合物(B')であることを特徴とする、請求項1~4のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 多価カルボン酸を有する化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ芳香族化合物(B)が、一般式(1)で表される全芳香族化合物であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物。

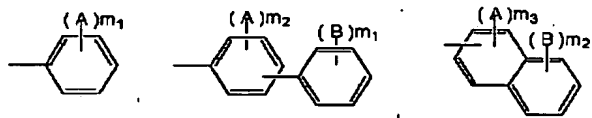
一般式(1)

【化1】



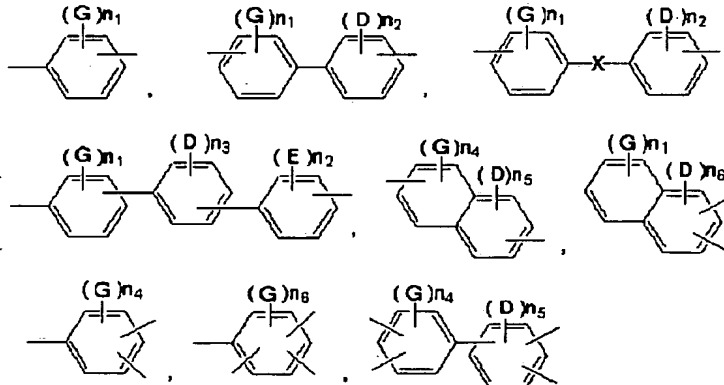
【式中、kは2~4の整数であり、R¹は下記3つの式

【化2】



(式中、A及びBは、各々同一又は異なり、ハロゲン原子、アルキル基を示し、m₁は0~5、m₂は0~4、及びm₃は0~3を示す。)のいずれか1つで表される芳香族環であり、R²は下記9つの式

【化3】



(式中、D、E及びGは、各々独立に同一又は異なり、ハロゲン原子、アルキル基を示し、Xは硫黄原子、酸素原子、SO₂又はCOを示し、n₁、n₂及びn₃は各々独立に0~4、n₄及びn₅は各々独立に0~3、n₆は0~2を示す。)のいずれか1つで表される芳香族環である。]

【請求項7】 1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂(A)のエポキシ当量が100~1000であることを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 反応促進剤(C)が、イミダゾール化合

物、有機ホスフィン化合物、有機ホスファイト化合物、ホスホニウム塩、アミン類及びその塩、尿素化合物、塩基類、及びクラウンエーデルの塩からなる群から選ばれる1種以上の混合物であることを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる低誘電性材料。

【請求項10】 請求項9に記載の低誘電性材料からなるフィルム又はシートの片面又は両面に金属箔を有する

ことを特徴とする低誘電性基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するものであり、さらに詳しくは、プリント基板用樹脂、積層板用樹脂、電気絶縁用樹脂、各種接着剤用樹脂として有用な誘電特性、特に低誘電率、低誘電正接を呈し、なおかつ接着性、耐はんだ性、硬化性にも優れたエポキシ樹脂組成物及びその硬化物、並びに該組成物を用いた低誘電性材料、例えば基板及び積層板等に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、電気特性、機械特性、接着性等に優れたエポキシ樹脂は、積層板、プリント基板等に広く用いられてきた。近年になり、高度情報化社会を迎え情報量が膨大となる中で、より一層のプリント配線基板の高密度化、高多層化がすみ高耐熱材料が求められており、また一方では、各種電子機器における信号の高速化、高周波数通信が必須となり、伝送特性の向上が求められ、誘電率と誘電正接の低い絶縁材料が望まれている。特に通信用には、誘電正接の低減が重要となる。

【0003】しかし、通常のエポキシ樹脂ではその硬化剤との反応において、エポキシ基の開環が起こるため、それに伴い極性の高い水酸基が生成し、この水酸基のために誘電率と誘電正接を低下させることができなかった。

【0004】近年、特開平11-71499号公報、特開平11-71500号公報及び特開平11-130939号公報に示されているように、エポキシ樹脂の硬化剤として活性エステル基を含む化合物を用いたエポキシ樹脂硬化物が低誘電率材料として提案されている。また、特開平7-292067号公報には活性エステル基含有芳香族化合物を変性剤として用いた変性エポキシ樹脂、その製造方法について記載されており、低誘電率材料として提案されている。

【0005】しかし、これらの中で用いられている硬化剤である活性エステル基を含む化合物あるいは変性エポキシ樹脂に用いられている変性剤である活性エステル含有化合物は、多価フェノール化合物のフェノール性水酸基をモノカルボン酸でエステル化したものであり、本願発明の多価カルボン酸を有する化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ芳香族化合物とは構成が全く異なる。また、特開平7-292067号公報に係る発明は、本願発明には無い硬化剤を必須構成要素として含有するため、本願発明とは異なる。更に、多価フェノール化合物のフェノール性水酸基をモノカルボン酸でエステル化した活性エステル基含有芳香族化合物は、エステル部分が切断された場合、フェノール成分が遊離酸として生成するため、絶縁性が低くなるばかりか、誘電率、誘電正接も高くなる。

【0006】また、特開平5-51517号公報、特開平5-263058号公報、及び特開平5-271637号公報には誘電性について一切言及されておらず、該公報に示されているエポキシ樹脂とポリエステルを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物を熱硬化した樹脂硬化物中のポリエステルが低誘電性を示すわけではない。

【0007】また、特開平11-349666号公報、特開平6-293823号公報、特開昭63-57614号公報、特開昭63-30451号公報、特開昭62-212416号公報、及び特開平8-120057号公報に示されている活性エステルの中には、多価カルボン酸からなる活性エステルを用いているが、何れもエポキシ樹脂の誘電性には一切言及されておらず、低誘電性を有するか否か一切わかっていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、接着性、耐はんだ性、及び硬化性に優れ、かつ、誘電率及び／又は誘電正接の低いエポキシ樹脂硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、エポキシ樹脂の硬化剤として活性エステル基含有芳香族化合物を用いることにより、遊離酸を生じさせることなく、また硬化時においては極性の高い水酸基を生成させることのない、誘電性の優れた、即ち、低誘電率及び／又は低誘電正接のエポキシ樹脂硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を得ることができることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、

【0011】(1) 1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂(A)、多価カルボン酸を有する化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ芳香族化合物(B)、反応促進剤(C)を必須成分とする低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物、

【0012】(2) 低誘電率が、3.5以下の誘電率であることを特徴とする、(1)に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物、

【0013】(3) 低誘電率が、0.01以下の誘電正接であることを特徴とする、(1)又は(2)に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物、

【0014】(4) 1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂(A)に対する活性エステル基含有芳香族化合物(B)の割合が、該エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量に対して該芳香族化合物(B)のエステル当量で0.3~1.5当量であり、

【0015】反応促進剤(C)が、エポキシ樹脂(A)と活性エステル基含有芳香族化合物(B)との合計100重量部に対して、0.005~10.0重量部である

ことを特徴とする(1)～(3)のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物、

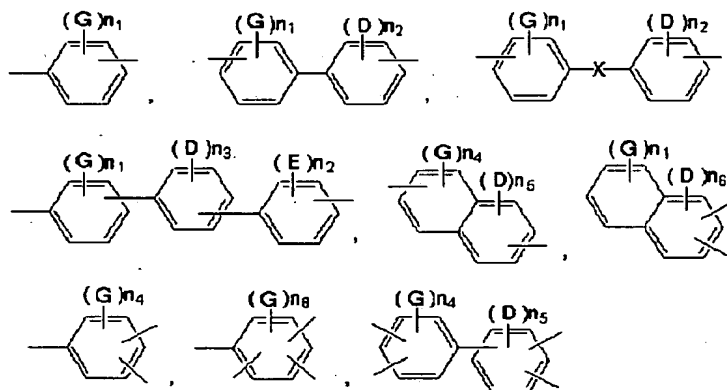
【0016】(5) 多価カルボン酸を有する化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とから得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ芳香族化合物(B)が、

【0017】多価カルボン酸を有する芳香族化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ全芳香族化合物(B')であることを特徴とする、(1)～(4)のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物、

【0018】(6) 多価カルボン酸を有する化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ芳香族化合物(B)が、一般式(1)で表される芳香族化合物であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物、

【0019】一般式(1)

【0020】



【0026】(式中、D、E及びGは、各々独立に同一又は異なり、ハロゲン原子、アルキル基を示し、Xは硫黄原子、酸素原子、SO₂又はCOを示し、n₁、n₂及びn₃は各々独立に0～4、n₄及びn₅は各々独立に0～3、n₆は0～2を示す。)のいずれか1つで表される芳香族環である。]

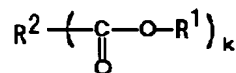
【0027】(7) 1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂(A)のエポキシ当量が100～1000であることを特徴とする(1)～(6)のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物、

【0028】(8) 反応促進剤(C)が、イミダゾール化合物、有機ホスフィン化合物、有機ホスファイト化合物、ホスホニウム塩、アミン類及びその塩、尿素化合物、塩基類、及びクラウンエーテルの塩からなる群から選ばれる1種以上の混合物であることを特徴とする

(1)～(7)のいずれか一項に記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物、

【0029】(9) (1)～(8)のいずれか一項に

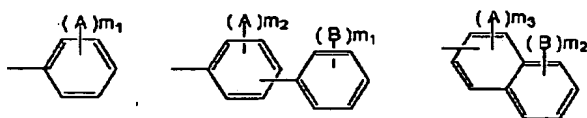
【化4】



【0021】[式中、kは2～4の整数であり、R¹は下記3つの式

【0022】

【化5】



【0023】(式中、A及びBは、各々同一又は異なり、ハロゲン原子、アルキル基を示し、m₁は0～5、m₂は0～4、及びm₃は0～3を示す。)のいずれか1つで表される芳香族環であり、

【0024】R²は下記9つの式

【0025】

【化6】

記載の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる低誘電性材料、

【0030】(10) (9)に記載の低誘電性材料からなるフィルム又はシートの片面又は両面に金属箔を有することを特徴とする低誘電性基板、

【0031】を提供するものである。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物は、接着性、耐はんだ性、硬化性に優れるだけでなく、更に優れた低誘電性、即ち、低誘電率、及び／又は低誘電正接を呈することが重要であり、これらの要求特性を満足させるためには、特定の組成成分、即ち、1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂(A)(以上以下、必要に応じて「エポキシ樹脂(A)」という。)、多価カルボン酸を有する化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ芳香族化合物(B)(以上以下、必要に応じて「活性エステル基含

有芳香族化合物(B)」という。)、反応促進剤(C)を必須成分とする低誘電性材料用のエポキシ樹脂組成物を用いる必要がある。

【0033】但し、本発明において「低誘電性」とは低誘電率及び/又は低誘電正接を意味し、更に詳しくは、室温での100kHz～10GHzでの誘電率が3.5以下、好ましくは3.2以下、更に好ましくは2.0～3.2であり、誘電正接が0.01以下、好ましくは0.009以下、更に好ましくは0.001～0.009であることを意味する。

【0034】また、本発明において「低誘電性材料」とは、低誘電性を必要とする用途に用いられる材料を意味し、また、低誘電性材料用エポキシ樹脂組成物とは、低誘電性材料に用いられるエポキシ樹脂組成物を意味する。

【0035】一般的にエポキシ樹脂硬化物は、耐熱性が高くなると銅箔ピール強度に代表されるような接着性が低下してしまうが、耐熱性を維持しつつ強い接着性を併せ持つバランスの良い硬化物が求められており、本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐熱性の指標であるガラス転移温度が130℃以上で、且つ、接着性の指標である銅箔ピール強度が1.2kN/m以上を満足するエポキシ樹脂硬化物を与える。

【0036】本発明の、1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂(A)とは、エポキシ当量が100～1000であり、低～中分子量(300～5000)のエポキシ樹脂が挙げられ、

【0037】具体的には例えば、クレゾールノボラック、フェノールノボラック、ナフトール変性ノボラック、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、テトラプロモビスフェノール-A、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニル型エポキシ樹脂、テトラフェニル型エポキシ樹脂などのフェノール系のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール、水添ビスフェノール-Aなどのアルコール系のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を含有するナフタレン型エポキシ樹脂、ヘキサヒドロ無水フタル酸やダイマー酸などを原料としたグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンなどのポリアミンを原料としたグリシジリアミン型エポキシ樹脂、脂環式型エポキシ樹脂、

【0038】臭素化エポキシ樹脂及びそれらの混合物などが挙げられるが、その中で良好な耐熱性を得るためには、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール

ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール変性ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニル型エポキシ樹脂、テトラフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及び臭素化エポキシ樹脂から選ばれるエポキシ樹脂の1種以上の混合物が好ましい。

【0039】本発明の、多価カルボン酸を有する化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ芳香族化合物(B)とは、少なくとも2個以上のカルボン酸を1分子中に有する化合物(I)と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物(II)と、から得られる芳香族化合物であり、かつ該芳香族化合物の分子中に2個以上のエステル基を有する芳香族化合物である。また、直鎖やデンドリティックな高分子も含まれていてよい。また、化合物(I)が脂肪族鎖を含む化合物であればエポキシ樹脂(A)との相溶性を高くすることができ、芳香族環を有する化合物であれば耐熱性を高くすることができる。

【0040】更に本発明において、耐熱性を付与するためには、活性エステル基含有芳香族化合物(B)として、多価カルボン酸を有する芳香族化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を持つ全芳香族化合物(B') (以上以下、必要に応じて「活性エステル基含有全芳香族化合物(B')」という。)を硬化剤として用いることが好ましい。

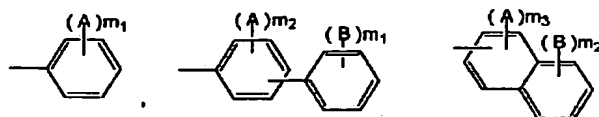
【0041】但し、本発明において全芳香族化合物とは、化合物中に含まれる芳香族環が、多価カルボン酸を有する芳香族化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物から得られる分子中の1個以上のエステル基及び/又は分子中の他の芳香族環と直接結合され、かつそれらを結合する脂肪族鎖を全く有さない、芳香族化合物を意味し、該化合物は高い耐熱性と低誘電性、即ち、低誘電率及び/又は低誘電正接とを呈することができる。また、該全芳香族化合物の場合についても、直鎖やデンドリティックな高分子であってもよい。

【0042】例えば、テトラメチルビフェノールとイソ及び/又はテレフタル酸由来の高耐熱型の全芳香族ポリエステルも本発明の活性エステル基含有芳香族化合物(B)として好ましく用いられる。

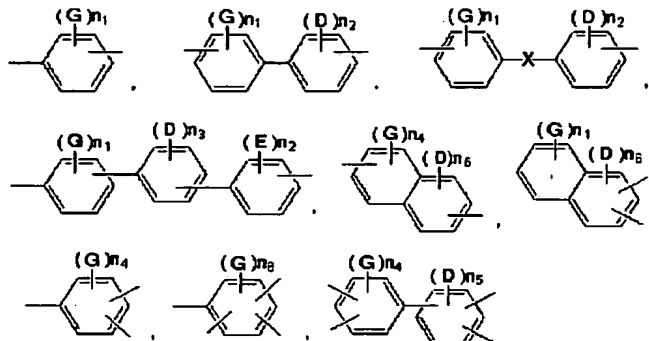
【0043】ここで、上述した全芳香族化合物(B')中の芳香族環の構造骨格としては、下記3つの式

【0044】

【化7】



【0045】(A及びBは、各々同一又は異なり、ハロゲン原子、アルキル基を示し、 m_1 は0～5、 m_2 は0～4、及び m_3 は0～3を示す。)のいずれか1つで表される1価の構造骨格(以下、「 R^1 」とする。)が挙げ



【0048】(式中、D、E及びGは、各々独立に同一又は異なり、ハロゲン原子、アルキル基を示し、Xは硫黄原子、酸素原子、 SO_2 又はCOを示し、 n_1 、 n_2 及び n_3 は各々独立に0～4、 n_4 及び n_5 は各々独立に0～3、 n_6 は0～2を示す。)のいずれか1つで表される多価の構造骨格(以下、「 R^2 」とする。)が挙げられる。

【0049】また、A、B、D、E又はGのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0050】またA、B、D、E又はGのアルキル基としては、炭素数は特に限定されないが、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、4-メチル-2-ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等があげられ、好ましくは炭素数1～3のアルキル基があげられる。Xは硫黄原子、酸素原子、 SO_2 又はCOを示す。

【0051】 m_1 は0～5、 m_2 は0～4、及び m_3 は0～3を示す。 n_1 、 n_2 及び n_3 は各々独立に0～4、 n_4 及び n_5 は各々独立に0～3、 n_6 は0～2を示す。

【0052】更に本発明の活性エステル基含有全芳香族化合物(B')は、2個以上の R^1 成分と1個以上の R^2 成分とを直接エステル結合で連結したエステル化合物が好ましく挙げられる。

【0053】更に具体的に、活性エステル基含有全芳香族化合物(B')として、一般式(1)で表される全芳香族化合物がより好ましく挙げられる。

【0054】一般式(1)

【0055】

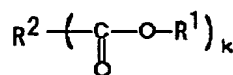
【化9】

られ、

【0046】又は、下記の9つ式

【0047】

【化8】



【0056】但し、式中、 k は2～4の整数であり、 R^1 及び R^2 は既に定義したとおりである。

【0057】本発明は硬化剤として活性エステル基含有芳香族化合物(B)、より好ましくは活性エステル基含有全芳香族化合物(B')を用いることにより、エポキシ樹脂硬化物とした際に加水分解によって生じる遊離酸を極力抑えることができるため、低誘電性を呈する。

【0058】本発明の活性エステル基含有芳香族化合物(B)は、液状での加工性を要する場合には、分子量300～5000、好ましくは300～1000である。

【0059】本発明の活性エステル基含有全芳香族化合物(B)の合成法の例としては、無水酢酸法、界面法、直接法等の従来公知の合成法が挙げられる。

【0060】例えば、無水酢酸法では、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物を、例えば過剰の無水酢酸によりアセチル化した後、多価カルボン酸を有する化合物と脱酢酸反応を行うことにより、活性エステル基含有芳香族化合物を得る方法が挙げられる。無水酢酸量としては十分なアセチル化を行うためにフェノール性水酸基と等モル以上が望ましい。

【0061】界面法では、多価カルボン酸の酸塩化物を含む有機相、フェノール性水酸基を含有する芳香族化合物を含む水相を接触させて活性エステル基含有芳香族化合物を得る方法を挙げることができる。有機相に用いる溶媒としては、多価カルボン酸の酸塩化物を溶解せしめる非水溶性の溶媒であり、例えば、トルエン、ヘキサン等が好ましい。

【0062】具体的には、活性エステル基含有芳香族化合物(B)の原料に用いられる化合物として、主としてエポキシ樹脂との相溶性を増す目的で用いられる脂肪族系カルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、

イタコン酸、アコニット酸、トリカルバリル酸、1, 2, 3, 4?ブタンテトラカルボン酸、4?メチル?4?シクロヘキセン?1, 2?ジカルボン酸、1, 2, 3, 4?シクロペンタンテトラカルボン酸、5?(2, 5?ジオキソテトラヒドロ?3?フラニル)?3?メチル?シクロヘキセン?1, 2?ジカルボン酸無水物等の飽和または不飽和の脂肪族多価カルボン酸またはその無水物及び酸塩化物が挙げられる。また、主として耐熱性を増す目的で用いられる芳香族系カルボン酸としては、安息香酸、メチル安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸などの安息香酸類、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などのナフトエ酸類、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸あるいはその酸無水物及び酸塩化物、トリメリット酸、

【0063】トリメシン酸などのトリカルボン酸あるいはその酸無水物及び酸塩化物、ピロメリット酸や3, 3', 4, 4'-ビエニレンテトラカルボン酸などのテトラカルボン酸あるいはその酸無水物、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸あるいはその酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸あるいはその酸無水物等が挙げられる。また、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール類、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、メチルヒドロキノンなどのベンゼンジオール類、フロログルシンなどのベンゼントリオール類、

【0064】 α -ナフトール、 β -ナフトールなどのナフトール類、ナフタレンジオール類、 α -フェニルフェノール、2, 2'-ジヒドロキシビフェニルや2, 2', 4, 4'-テトラメチルビフェノールなどのビフェノール類、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0065】活性エステル基含有芳香族化合物(B)の配合量は、エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量に対して、エステル当量が0.3~1.5当量が望ましく、好ましくは0.5~1.0当量、更に好ましくは0.8~1.0当量が用いられる。

【0066】活性エステル基含有芳香族化合物(B)の配合量が、エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量に対して、エステル当量として0.3当量未満であると、エポキシ樹脂の硬化が完全に行われないために好ましくなく、1.5当量を越えると十分低い誘電特性を有するエポキシ樹脂硬化物とすることが困難であり好ましくない。

【0067】本発明においては、エポキシ樹脂硬化剤である活性エステル基含有芳香族化合物(B)と共に反応促進剤(C)が用いられる。

【0068】かかる反応促進剤(C)としては、主としてエポキシ樹脂の一般的な硬化促進剤を用いることがで

きる。その硬化促進剤としては2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンなどの有機ホスフィン化合物、

【0069】トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイトなどの有機ホスファイト化合物、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのホスホニウム塩、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミン、1, 8ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7(以下DBUと略称する)などのアミン類及びDBUとテレフタル酸や2, 6-ナフタレンジカルボン酸等との由来の塩、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、

【0070】テトラヘキシルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩、3-フェニル-1, 1-ジメチル尿素、3-(4-メチルフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、クロロフェニル尿素、3-(4-クロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素などの尿素化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基類、カリウムフェノキシドやカリウムアセテートなどのクラウンエーテルの塩等が挙げられ、これらを単独あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0071】反応促進剤(C)の配合量としては、エポキシ樹脂(A)と活性エステル基含有芳香族化合物(B)の合計100重量部に対して、0.005~10.0重量部である。0.005重量部未満では硬化反応が遅く、10.0重量部を越えると保存安定性が低下し、またエポキシ樹脂の自己重合が優先されるといった問題が生じ得る。

【0072】本発明のエポキシ樹脂組成物を使用して硬化物を得る方法としては、特に限定されず公知慣用の方法が挙げられる。例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物を均一混合し、加熱溶解させた後、成型して硬化物を得る方法やエポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解してワニスとした後、塗布・注入・あるいはガラス布基材に含浸し、樹脂の予備硬化と溶剤除去を行って、再度加圧加熱成型する方法などがある。

【0073】具体的方法を挙げれば、エポキシ樹脂積層板の製造法として、エポキシ樹脂(A)と硬化剤として活性エステル基含有芳香族化合物(B)及び、反応促進剤(C)に溶剤を加えワニスを調製し、次いで、ガラス布に含浸し、160℃で5分間乾燥してBステージのアプリプレグを製造する。該アプリプレグの片面又は両面に金

・銅・アルミ等の金属箔を付し、4〜8枚重ね、170℃、3MPaの条件で1時間加圧成形することにより、エポキシ樹脂基板又は積層板を得る方法がある。

【0074】本発明のエポキシ樹脂組成物を溶解させる溶剤としては、エポキシ樹脂と活性エステル基含有芳香族化合物及び反応促進剤を共に均質に溶解させる各種有機溶媒が用いられる。用いるエポキシ樹脂の種類によって一概には規定できないが、一般に、N-メチルピロリドン、N-メチルホルムアルデヒド、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのモノエーテルグリコール系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、1種または2種以上の混合物として用いても良い。

【0075】通常、エポキシ樹脂と硬化剤の反応ではエポキシ基の開環に伴って極性の高い水酸基が生成する場合が多い。例えば、アミン系やフェノール系の硬化剤は水酸基を与え、酸無水物系硬化剤は吸湿にて容易にカルボン酸になり、結果的に水酸基を与える。しかし、活性エステル基含有芳香族化合物をエポキシ樹脂の硬化剤として用いると、エポキシ基の開環と共に本活性エステル基が反応し極性の低いエステル基が生成し水酸基を生成しない。即ち、エポキシ樹脂硬化物の吸水特性が良好になると共に、低誘電性、即ち、低誘電率、低誘電正接となる。また、本活性エステル基含有全芳香族化合物を用いると、芳香環を多く含むため高い耐熱性と難燃性を示す。

【0076】本発明のエポキシ樹脂組成物は従来のエポキシ樹脂に比べ誘電特性、特に誘電正接に優れた硬化物を得ることができるため、得られた低誘電性材料は、プリント基板用樹脂、積層板用樹脂、電気絶縁用樹脂、封止剤用樹脂、各種接着剤用樹脂等の用途に有効に用いることができ、また必要に応じて、ガラス、アラミド、ポリエステルなどのクロスや不織布などの基材、あるいはシリカやマイカなどの充填剤を含んだ形で、プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、ビルドアップの層間絶縁材用の融着フィルム、コート材、樹脂付き銅箔等の用途に有効に用いることができる。

【0077】

【実施例】以下、実施例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの範囲に限定されるものではない。

<合成例1> (活性エステル (TAAN) の合成)

攪拌棒、冷却管、窒素導入管を備えた4つ口セパラブルフラスコ中に、テレフタル酸 (三菱アロマ株式会社製) 0.2モル (33.23g) と、 α -ナフトール (スガイ化学株式会社製) 0.4モル (57.67g) 及び無

水酢酸 (和光純薬工業株式会社製) 0.48モル (49.00g) をいれ、30分間窒素を流通し系内を窒素で置換した。

【0078】次いで、窒素を流通しながら攪拌下昇温し、145℃にて3時間保持し α -ナフトールの水酸基のアセチル化を行った。1H-NMRにより水酸基がほぼアセチル化していることを確認した。更に、昇温し230℃となったところで1時間保持し、その後徐々に250℃まで3時間かけ昇温し脱酢酸反応を行いエステル化反応を行った。

【0079】その後、取り出した後粉碎し沸騰メタノールにて2回洗浄し、未反応モノマー及び酢酸を除去した。60℃にて10時間真空乾燥することにより活性エステル基含有芳香族化合物 (TAAN) 67.0gを得た。得られた活性エステル基含有芳香族化合物 (TAAN) について、GPC測定を行いエステル化率 (エステルの割合) を測定すると、97.4%であった。

【0080】<合成例2> (活性エステル (TABN) の合成)

合成例1の α -ナフトールの代わりに β -ナフトール (上野製薬株式会社製) 0.4モル (57.67g) 及び無水酢酸1.00モル (102.09g) とした以外は合成例1と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物 (TABN) 69.2gを得た。エステル化率は93.5%であった。

【0081】<合成例3> (活性エステル (IAAN) の合成)

合成例1のテレフタル酸の代わりにイソフタル酸 (エイ・ジイ・インタナショナルケミカル株式会社製) 0.2モル (33.23g)、無水酢酸0.80モル (81.67g) とした以外は合成例1と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物 (IAAN) 63.1gを得た。エステル化率は91.8%であった。

【0082】<合成例4> (活性エステル (IABN) の合成)

合成例1のテレフタル酸の代わりにイソフタル酸0.2モル (33.23g)、 α -ナフトールの代わりに β -ナフトール (上野製薬株式会社製) 0.4モル (57.67g) 及び無水酢酸0.80モル (81.67g) とした以外は合成例1と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物 (IABN) 62.5gを得た。エステル化率は96.9%であった。

【0083】<合成例5> (活性エステル (26NDCAAN) の合成)

合成例1のテレフタル酸の代わりに2,6-ナフタレンジカルボン酸 (住金ケミカル株式会社製) 0.2モル (43.24g)、無水酢酸0.80モル (81.67g) とした以外は合成例1と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物 (26NDCAAN) 63.3gを得た。エステル化率は98.2%であった。

【0084】＜合成例6＞（活性エステル（26NDCABN）の合成）

合成例1のテレフタル酸の代わりに2,6-ナフタレンジカルボン酸（住金ケミカル株式会社製）0.2モル（43.24g）、 α -ナフトールの代わりに β -ナフトール（上野製薬株式会社製）0.4モル（57.67g）及び無水酢酸0.80モル（81.67g）とした以外は合成例1と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物（26NDCABN）79.2gを得た。エステル化率は95.8%であった。

【0085】＜合成例7＞（活性エステル（14NDCABN）の合成）

合成例1のテレフタル酸の代わりに1,4-ナフタレンジカルボン酸（住金ケミカル株式会社製）0.2モル（43.24g）、 α -ナフトールの代わりに β -ナフトール（上野製薬株式会社製）0.4モル（57.67g）及び無水酢酸0.80モル（81.67g）とした以外は合成例1と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物（14NDCABN）84.7gを得た。エステル化率は78.4%であった。

【0086】＜合成例8＞（活性エステル（PyroAN）の合成）

合成例1のテレフタル酸の代わりにピロメリット酸（東京化成工業株式会社製）0.12モル（30.50g）、 α -ナフトール0.48モル（69.20g）及び無水酢酸1.20モル（122.51g）とした以外は合成例1と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物（PyroAN）69.4gを得た。エステル化率は63.2%であった。

【0087】＜合成例9＞（活性エステル（TriABN）の合成）

合成例1のテレフタル酸の代わりにトリメリット酸（東京化成工業株式会社製）0.15モル（31.52g）、 β -ナフトール0.45モル（64.88g）及び無水酢酸0.90モル（91.88g）とした以外は合成例1と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物（TriABN）63.6gを得た。エステル化率は72.6%であった。

【0088】＜合成例10＞（活性エステル（TAAN/I））

窒素導入管を備えた300mlフラスコに蒸留水100mlに水酸化ナトリウム0.0204モル（0.816g）を入れ溶解させる。窒素導入管より窒素を十分にバブリングさせ蒸留水中及び反応系内の酸素を除去した。そこへ、 α -ナフトール0.02モル（2.883g）を溶解させる。

【0089】また別のフラスコにヘキサン100mlを入れ、テレフタル酸クロライド（東京化成工業株式会社製）0.01モル（2.030g）を溶解させる。両者を、相間移動触媒であるトリオクチルメチルアンモニウ

ムクロライド0.1gと共に高速攪拌装置に加え、10000回転/分にて20分間室温にて反応させた。

【0090】有機相中に析出した生成物をろ過した後、熱水にて2回洗浄した。80℃にて15時間真空乾燥させることにより、活性エステル基含有芳香族化合物（TAAN/I）3.82gを得た。合成例1と同様にエステル化率を測定すると100.0%であった。

【0091】＜合成例11＞（活性エステル（TABN/I））

合成例10の蒸留水を150mlとし、水酸化ナトリウム0.306モル（1.224g）、 α -ナフトールの代わりに β -ナフトール0.03モル（4.325g）を用い、有機相のヘキサンの代わりにトルエン150ml、テレフタル酸クロライド0.015モル（3.045g）とした以外は合成例10と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物（TABN/I）5.88gを得た。エステル化率は97.4%であった。

【0092】＜合成例12＞（活性エステル（IABN/I））

合成例10の蒸留水を150mlとし、水酸化ナトリウム0.306モル（1.224g）、 α -ナフトールの代わりに β -ナフトール0.03モル（4.325g）を用い、有機相のヘキサンの代わりにトルエン150ml、テレフタル酸クロライドの代わりにイソフタル酸クロライド（東京化成工業株式会社製）0.015モル（3.045g）とした以外は合成例10と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物（IABN/I）4.51gを得た。エステル化率は98.9%であった。

【0093】＜合成例13＞（活性エステル（AdABN/I））

合成例10の蒸留水を150mlとし、水酸化ナトリウム0.306モル（1.224g）、 α -ナフトールの代わりに β -ナフトール0.03モル（4.325g）を用い、有機相のヘキサンの代わりにトルエン150ml、テレフタル酸クロライドの代わりにアジボイルクロライド（東京化成工業株式会社製）0.015モル（2.745g）とした以外は合成例10と同様にして活性エステル基含有芳香族化合物（AdABN/I）4.67gを得た。エステル化率は97.9%であった。

【0094】＜実施例1～9＞エポキシ樹脂、活性エステル基含有全芳香族化合物、反応促進剤（硬化促進剤）、溶媒を表1～3に示す配合量で配合し、ワニスを調製した。ここで、溶媒であるTHFの代わりにDMFを用いた以外は実施例3に示す組成において、160℃のホットプレート上でゲルタイムを測定したところ、330秒であった。

【0095】表1～3に従い調製したワニスをアルミニウム容器中に塗布し、70℃で18時間保持し溶媒除去と予備硬化を行った後、170℃にて2時間保持し、エポ

キシ樹脂の硬化反応を行った。その後、アルミニウム容器から剥がし取りエポキシ樹脂硬化物を得た。

【0096】＜比較例1～3＞エポキシ樹脂、硬化剤、反応促進剤（硬化促進剤）、溶媒を表1～3に示す配合量で配合し、ワニスを調製した。次いで、アルミニウム容器中に塗布し、70℃で18時間保持し溶媒除去と予備硬化を行った後、170℃にて2時間保持し、エポキシ樹脂の硬化反応を行った後、アルミニウム容器から剥がし取りエポキシ樹脂硬化物を得た。

【0097】実施例1～9及び比較例1～3で得られたエポキシ樹脂硬化物において、ガラス転移温度（ T_g ）、誘電特性、線熱膨張係数を評価した。

【0098】ガラス転移温度（ T_g ）：DMS（セイコー電子工業株式会社製DMS200：動的粘弾性測定）により、1Hzでの $\tan \delta$ のピークとして測定した。

【0099】誘電特性：JIS-C-6481に準拠してHP4291B RFインピーダンス／マテリアルアナライザ（アジレント・テクノロジー株式会社製）により、1MHz、30MHz、1GHzでの誘電率及び誘

電正接を評価した。

【0100】線熱膨張係数：TMA（セイコー電子工業株式会社製TMA/SS120C：熱機械分析測定）により、室温付近から50℃付近までの範囲での硬化物の膨張から評価した。

【0101】はんだ耐熱性：JIS-C-6481に準拠して、300℃のはんだ浴に120秒間浸漬し、試験片の状態を目視により評価した。目視により、膨れ、割れ等がないものを○、膨れ、割れ等が発生したものを×とした。

【0102】銅箔ピール強度：JIS-C-6481に準拠して、オートグラフ（株式会社島津製作所製、AGS-H）により、エポキシ樹脂組成物と銅箔（18 μ m厚、古河サーキットホイル株式会社製）を用い、170℃にて2時間熱硬化させた60×40×2mmの銅張り積層板により評価を行った。

【0103】評価結果を表1～3に示した。

【0104】

【表1】

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
エポキシ樹脂 N-660	100	100	100	100
樹脂 N-770	-	-	-	-
硬化剤	IAAN	100	100	-
	IABN	-	-	100
	TAAN	-	-	-
	TriAEN	-	-	-
	AdAEN/I	-	-	-
	TD-2090	-	-	-
	B-650	-	-	-
反応促進剤 (C ₆ H ₅) ₃ P	Bu ₄ NBr	-	3.85	1.02
	2E4MZ	0.60	-	-
溶媒	NMP	400	-	1200
	THF	-	200	-
	MEK	-	-	-
評価結果	ガラス転移温度 (°C)	135	130	130
	誘電率 (1 MHz)	3.18	3.14	3.18
	(30 MHz)	3.15	3.18	3.12
	(1 GHz)	3.08	3.12	3.11
	誘電正接 (1 MHz)	0.0051	0.0043	0.0049
	(30 MHz)	0.0068	0.0055	0.0056
	(1 GHz)	0.0091	0.0087	0.0092
	線熱膨張係数 (1/°C×10 ⁶)	50	52	51
	はんだ耐熱性	○	○	○
	銅箔接着強度 (kN/m)	1.2	1.4	1.5

【0105】

【表2】

成分		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
エポキシ樹脂	N-660	100	-	-	-
	N-770	-	100	100	100
硬化剤	IAAN	-	110	-	110
	IABN	-	-	-	-
	TAAN	100	-	-	-
	TriAEN	-	-	103	-
	AdAEN/1	-	-	-	-
	TD-2090	-	-	-	-
	B-650	-	-	-	-
反応促進剤	Bu4NBr	1.92	4.25	2.84	-
	(C ₆ H ₅) ₃ P	-	-	-	7.02
	2E4MZ	-	-	-	-
溶媒	NMP	1200	-	-	-
	THF	-	175	1400	200
	MEK	-	-	-	-
評価結果	ガラス転移温度 (°C)	130	140	190	130
	誘電率 (1MHz)	2.86	3.11	3.26	2.96
	(30MHz)	2.84	3.18	3.21	3.01
	(1GHz)	2.84	3.13	3.12	2.92
	誘電正接 (1MHz)	0.0041	0.0041	0.0055	0.0043
	(30MHz)	0.0046	0.0056	0.0068	0.0062
	(1GHz)	0.0085	0.0088	0.0092	0.0088
	線熱膨張係数 (1/°C×10 ⁶)	48	50	46	51
	はんだ耐熱性	○	○	○	○
	銅箔接着強度 (kN/m)	1.4	1.4	1.2	1.3

成分		実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3
エポキシ	N-660	100	-	100	-
樹脂	N-770	-	100	-	100
硬化剤	IAAN	-	-	-	-
	IAEN	-	-	-	-
	TAAN	-	-	-	-
	TriAEN	-	-	-	-
	AdAEN/I	94	-	-	-
	TD-2090	-	55	-	-
	B-650	-	-	95	84
反応促進剤	Bu ₄ NBr	390	-	-	-
	(C ₆ H ₅) ₃ P	-	-	-	-
	2E4MZ	-	0.4	0.48	0.42
溶媒	NMP	-	-	100	100
	THF	200	-	-	-
	MEK	-	240	-	-
評価結果	ガラス転移温度 (°C)	90	190	140	140
	誘電率 (1MHz)	3.22	4.53	3.83	3.84
	(30MHz)	3.19	4.41	3.74	3.71
	(1GHz)	3.17	4.22	3.51	3.46
	誘電正接 (1MHz)	0.0082	0.025	0.020	0.022
	(30MHz)	0.0074	0.026	0.021	0.022
	(1GHz)	0.0088	0.027	0.021	0.023
	線熱膨張係数 (1/°C×10 ⁶)	81	54	52	51
	はんだ耐熱性	○	○	×	×
	銅箔ピール強度 (kN/m)	1.3	0.7	1.0	1.1

【0107】N-660：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量210）

【0108】N-770：フェノールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量190）

【0109】TD-2090：ノボラック型フェノール樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、OH当量105）

【0110】B-650：酸無水物型エポキシ樹脂硬化剤（大日本インキ化学工業株式会社製、酸無水物当量168）

【0111】2E4MZ：2-エチル-4-メチルイミダゾール

【0112】Bu₄NBr：テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド

【0113】(C₆H₅)₃P：トリフェニルフォスフィン

【0114】表1から、本発明の活性エステル基含有芳香族化合物をエポキシ樹脂の硬化剤として用いたエポキシ樹脂組成物及びそれから得られる硬化物は、接着性、耐はんだ性、硬化性と共に低誘電率と低誘電正接を達成できることがわかった。

【0115】また、実施例6及び比較例1から、3官能の硬化剤を使用した（実施例6）系は、更に官能基数の多いノボラック型フェノール樹脂を硬化剤として使用した系（比較例1）と比較すると、同等の耐熱性を維持しながら銅箔ピール強度が大きく向上したことがわかった。

【0116】

【発明の効果】本発明の活性エステル基含有芳香族化合物（B）を硬化剤とするエポキシ樹脂組成物及びそれか

らなる硬化物は、優れた接着性、耐はんだ性、硬化性を有し、更に低誘電率及び／又は低誘電正接であるため、

電気・電子産業、通信機器産業等幅広い分野で低誘電性材料、絶縁材料などを提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J036 AA01 AD07 AD08 AD09 AD12
AF06 AF07 AF08 AJ09 DB23
DC02 DC14 DC25 DC41 DD07
JA08